

④ Int.Cl.⁴

B 41 M 5/26

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7447-2H

⑤ 公開 昭和61年(1985)1月23日

審査請求 未請求 発明の枚 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 転写型感熱記録方法

⑦ 特 願 昭59-136911

⑧ 出 願 昭59(1984)7月2日

⑨ 発 明 者 円 満 字 公 衛 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑨ 発 明 者 安 藤 虎 彦 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑩ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑪ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

転写型感熱記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 無色昇華性染料を分散した樹脂層を封止膜上に形成した転写シートと、酸性白土および水溶性酸化防止剤を分散した樹脂層を支持体上に形成した記録媒体とを重ね合せて、転写シート側から感熱ヘッドで加熱し、無色昇華性染料を記録媒体に昇華させ、酸性白土による発色させることを特徴とする転写型感熱記録方法。

(2) 水溶性酸化防止剤がトコフェロール類とシクロキヤストリンの包接化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の転写型感熱記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

この発明は例えばファクシミリや周知端末用プリンターの印字に使用する転写型感熱記録方法に関するものである。

(従来技術)

近年、ノンインパクト方式の記録装置が種々実用化されており、特に感熱記録装置は保守などの手間が省け、しかも無騒音で無公害である上に、装置の構造が簡単であるところから、情報処理等の出力装置として需要が拡大している。例えばファクシミリや電報機の周知端末プリンターにおいて、この種の感熱記録装置が出力用の印字手段として多く用いられるようになってきている。このうちカラー記録には転写型感熱記録方法が有望視されている。転写型感熱記録方法にはインク転写型と染料転写型があるが、層間の出し漏れなどの点で染料転写型が優れている。しかし、色の鮮やかさ、転写記録後の画像の安定性(染料の再昇華)などから無色昇華性染料を使う方法が確立された。この方法を概観すると第1図に示すように、封止膜(1)上に無色昇華性染料(2)を分散した樹脂層(3)を形成した転写シート(4)と、支持体(5)上に酸性白土(6)を分散した樹脂層(7)を形成した記録媒体(8)を重ね合せ、封止膜(1)の上に感熱ヘッドで

加熱すると、無色昇華性染料(2)が昇華して、記録媒体(8)の酸性白土(6)に吸着され、反応して発色する。この時染料は昇華性となり、画像は安定化される。

しかし、上記無色昇華性染料は酸性白土との反応によって発色し、水溶性の塩基性染料となるため、耐光性の悪いものであった。このため、この染料の退色性を改善することが最大の問題となった。

(発明の要旨)

この発明は上記従来ものの欠点を除去する目的でなされたもので、記録媒体に酸性白土と共に水溶性酸化防止剤を分散した樹脂層を設け、加熱によって昇華した無色昇華性染料を酸性白土と反応させて発色することにより、耐光性が向上し、安定した画像が得られる熱転写型記録方法を提案するものである。

(発明の構成)

第2図はこの発明の一実施例による熱転写型記録方法を示す模式図であり、転写シート(4)は

第1図と同様に形成されているが、記録媒体(8)は、樹脂層(7)に酸性白土(6)と共に水溶性酸化防止剤(9)を分散したものが支持体(5)上にコートされている。転写シート(4)と記録媒体(8)を重ね合せ、封止膜(1)上から加熱ヘッドで加熱すると無色昇華性染料(2)が昇華し、酸性白土(6)に吸着されて反応し、発色して画像を作る。この発色して塩基性になった染料の周りには水溶性酸化防止剤(9)が存在するので、染料の光退色の原因である一重項酸素を消去し、色退色の防止する。一般的な酸化防止剤である油溶性の酸化防止剤は本発明では使用できない。

この発明で使用できる封止膜(1)としては、例えばセロハン、ポリエチレンテレフタレート(PET)シートなどの高分子フィルムおよびコンデンサ紙などがある。

無色昇華性染料(2)としては①ラクトン環が開いて発色する型、②置換基が切れて発色する型、③プロトンを取り入れて発色する型の3種類が考えられ、市販品としてCSB-12(シアン)、CS

B-13(シアン)、CBS-14(シアン)、CSR-13(マゼンタ)、CSR-14(マゼンタ)、CSY-12(イエロー)、CSY-13(イエロー)(以上いずれも富士化学工業、商品名)などがある。

ここで染料は樹脂8重量部に対して1~80重量部用いるのが好ましい。1重量部未満では印字部の反射率が低すぎ、80重量部を超えると十分な機械強度をもつ転写シートが得られない。

樹脂層(3)、(7)を形成する樹脂としては、水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコール、カゼイン、ゼラチン、澱粉でんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、カゼイン酸塩、ペクチン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸アミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピリジンおよびポリスチレンスルホン酸などがある。

水溶性酸化防止剤(9)としては、トコフェロール類をシクロデキストリンに包埋したものなどが用いられる。トコフェロール類をシクロデキス

リンに包埋する方法としては、例えばトコフェロール類とシクロデキストリンの両者を溶かす溶媒(例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等)に両者を溶かし、しばらく攪拌混合の後、溶媒を除去する方法などがある。

トコフェロール類としては、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール、5、7-ジメチルトコロール、7-メチルトコロール、5-メチルトコロール、トコロール、 α -トコトリエノール、 β -トコトリエノール、 γ -トコトリエノール、 δ トコトリエノールなどが挙げられる。

シクロデキストリンとしては α -、 β -、 γ -シクロデキストリンが挙げられる。

酸性白土と水溶性酸化防止剤と樹脂の割合は、樹脂8重量部に対して、酸性白土1~20重量部、水溶性酸化防止剤1~20重量部が好ましい。酸性白土がこれよりも少ないと染料の発色が充分でなく、多すぎると塗膜の強度が低くなる。水溶性

酸化防止剤がこれより少ないと退色防止能が低く、多すぎると塗膜の強度が悪くなる。

(発明の実施例)

以下、この発明の実施例について説明する。

実施例1

無色昇華性染料CSB-12(富士化学製、商品名)3.2重量部と水18.8重量部をボールミルで一昼夜撹拌する。これと、10%ポリビニルアルコール(81700)溶液3重量部、ジドシルジメチルアンモニウムブロマイド0.3重量部を混合して、20kHzブランソン超音波発生器で超音波を2分間照射する。このものを厚さ6 μ mのPETフィルムに最終厚さ5 μ mになるように塗布し、乾燥して転写シート(4)とする。

α -トコフェロール0.001重量部と β -シクロキサトリン1重量部をジメチルスルホキシド100重量部に溶解する。しばらく攪拌の後、ロータリエバポレーターでジメチルスルホキシドを蒸発させる。このものを100重量部の水に溶かし、5000 \times gで10分間遠心して沈殿を捨て、

この記録を10mV/cmの光強度の露光に25日間おいたところ反射率はOD0.5になって退色が認められた。

実施例2

無色昇華性染料CSR-13(富士化学製、商品名)3.2重量部と水18.8重量部をボールミルで一昼夜撹拌する。これと10%ポリビニルアルコール水溶液(81700)3重量部およびソルビタンモノオレエート0.3重量部を混合する。このものを厚さ6 μ mのPETフィルムに最終厚さ5 μ mになるように塗布し、乾燥して転写シート(4)とする。

β -トコフェロール0.001重量部と α -シクロキサトリン1重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解する。しばらく攪拌の後、ロータリエバポレーターでN-メチルピロリドンを蒸発させる。このものを100重量部の水に溶かし、5000 \times gで10分間遠心して沈殿を捨て、このものを更にロータリエバポレーターで水を蒸発させ、水溶性酸化防止剤(8)とする。

このものを更にロータリエバポレーターで水を蒸発させ、水溶性酸化防止剤(8)とする。

この水溶性酸化防止剤10重量部、酸性白土10重量部を8%ポリビニルアルコール水溶液100重量部と共に一昼夜ボールミルで撹拌する。このものを厚さ85 μ mの上質紙に、最終厚さ10 μ mになるようにワイヤバーで塗布し、乾燥して記録媒体(8)とする。

上記転写シート(4)と記録媒体(8)を重ね合せ、その上から200℃に加熱した分銅を5秒間置くと、OD0.95の青い記録が生じた。

この記録を10mV/cmの光強度の露光に100日間おいたが、反応強度はOD0.8にしか変化しなかった。

比較例

実施例1の水溶性酸化防止剤を除いた以外は全て同様にして記録媒体を作る。

実施例1の転写シートと比較例で作った記録媒体とを重ね合せ、200℃に加熱した分銅を5秒間置く。すると、OD1.1の青い記録が得られた。

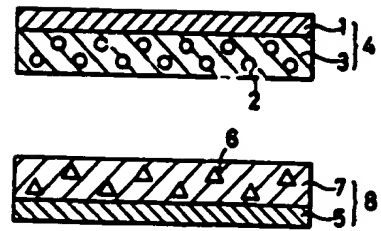
この水溶性酸化防止剤8重量部、酸性白土12重量部を8%ポリビニルアルコール水溶液100重量部と共に一昼夜ボールミルで撹拌する。このものを厚さ85 μ mの上質紙に最終厚さ8 μ mになるようにワイヤバーで塗布し、乾燥して記録媒体(8)とする。

上記転写シート(4)と記録媒体(8)とを重ね合せ、パルス幅100ns、パルス印加時間3 μ s、パルス電圧18V、紙送り速度18mm/sで厚膜感熱ヘッド記録したところ、OD1.0の記録を得た。このものを光強度10mV/cmの露光に100日間おいたところ、ODは0.9となりあまり変化はなかった。

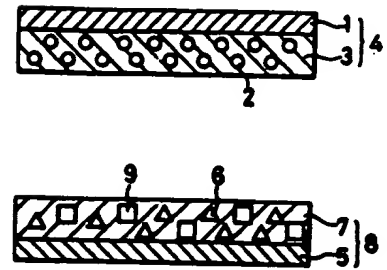
(発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、封止膜上に無色昇華性染料を分散した樹脂層を形成した転写シートと、酸性白土と水溶性酸化防止剤を分散した樹脂層を支持体上に形成した記録媒体とを重ね合せ、転写シートの上から感熱ヘッドで加熱して無色昇華性染料を昇華し、記録媒体の酸性白

第 1 図



第 2 図



土により着色させるようにしたので、色相の透過色を本酸性酸化防止剤で防止することができ、画像の安定性に優れている。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は従来の複写型感光記録方法を示す模式図、第 2 図は本発明の一実施例による複写型感光記録方法を示す模式図である。

各図中、同一符号は同一部分を示し、(1) は封止膜、(2) は着色昇華性染料、(3) は保護層、(4) は複写シート、(5) は支持体、(6) は酸性白土、(7) は保護層、(8) は記録媒体、(9) は本酸性酸化防止剤である。

代理人 大 崎 増 雄

43. 61-14994, Jan. 23, 1986. TRANSFER TYPE THERMAL RECORDING METHOD; KIMIE
ENMANJI, et al., B41M 5*26

61-14994

L2: 43 of 49

ABSTRACT:

PURPOSE: To perform the titled recording good in **light fastness**, by superposing a sublimable leuco **dye** containing transfer sheet and a recording medium containing acid clay and a water-soluble oxidation inhibitor both of which have a special structure and heating both of them from the side of the transfer sheet to sublime the **dye** and to develop the color thereof by acid clay.

CONSTITUTION: A transfer sheet 4, which is formed by providing **resin** (e.g., PVA) layer 3 having a sublimable leuco **dye** 2 onto a sealing film 1, a polyethylene terephthalate sheet), and a recording medium 8, which is formed by a resin layer 7 having acid clay and a water-soluble oxidation inhibitor (e.g., one prepared by including tocopherols by **cyclodextrin**) 9 onto a support, are superposed and heated from the side of the sealing film 1 by a thermal head to sublime the **dye** and the color of said **dye** is developed by

61 14994

L2: 43 of 49

acid clay. 10 gpts.wt. of the resin, 1 gpts.wt. of the **dye**, 1 gpts.wt. of acid clay and 1 gpts.wt. of the water soluble oxidation inhibitor are used.